DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007291530

WPI Acc No: 1987-288537/198741

XRAM Acc No: C87-122638

Rubber compsn. with good degradation resistance, used for tyres etc. - contg. natural or synthetic rubber, resorcin (deriv.) and melamine deriv.

Patent Assignee: TOYO RUBBER IND CO LTD (TOYF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week JP 62201949 Α 19870905 JP 8644986 Α 19860228 198741 B JP 94025285 **B2** 19940406 JP 8644986 Α 19860228 199417

Priority Applications (No Type Date): JP 8644986 A 19860228 Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 62201949 A 6

JP 94025285 B2 C08L-021/00 Based on patent JP 62201949

Abstract (Basic): JP 62201949 A

Rubber compsn. having good dynamic property contains: (A) natural or synthetic rubber, (B) resorcin, or its deriv., (C) melamine derivs. having combination formalin number/one melamine molecule of 4-6; methoxy gps. per melamine molecule of at least 2, less than 6; single unit cpd. contents in the melamine cpds.; 60-90 wt.%.

USE/ADVANTAGE - This rubber compsn. has strong heat degradation resistance, strong mechanical degradation resistance, good dynamic property. It is useful for making heavy duty rubber products, such as, automobile tyres, conveyor belts, etc. The additive specific resorcin cpd. and melamine cpd. improve dynamic mechanical properties of vulcanised rubber compsn., while maintaining its degradation resistance.

In an example rubber compsn. was prepd. by mixing natural rubber 80 pts.wt., isoprene type synthetic elastomer polymer 20 pts.wt., resorcin

1 pts.wt., zinc oxide 10 pts.wt., carbon black 60 pts.wt.,
2,4,6-trimercapto- 1,3,5-triazine 2 pts.wt., dioctyle phthalate 20
pts.wt., sulphur 1 pts.wt., vulcanisation accelerator 1 pts.wt.,
melamine 1 pts.wt., cobalt naphthenate 3 pts.wt., anti-ageing agent 1
pts.wt.

0/0

Title Terms: RUBBER; COMPOSITION; DEGRADE; RESISTANCE; TYRE; CONTAIN; NATURAL; SYNTHETIC; RUBBER; RESORCIN; DERIVATIVE; MELAMINE; DERIVATIVE

Derwent Class: A11; A12; A60; E19

International Patent Class (Main): C08L-021/00

International Patent Class (Additional): C08L-061/28

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A03-B; A04-B01B; A08-M09B; A09-A05; A10-E08C; E07-D13B; E10-E02D5

Plasdoc Codes (KS): 0009 0034 0035 0037 0206 0218 0222 0224 0114 0183 0226 1100 1276 1517 1737 1987 2002 2020 2217 2232 2237 2239 2247 2267 2301 2302 2319 2597 2600 2623 2747 2826 3300

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 02& 032 040 07- 075 08- 080 10- 117 123 139 15- 165 180 185 189 213 217 218 231 240 257 273 299 307 308 310 311 315 329 331 335 341 342 41& 44& 473 48- 541 546 551 560 562 57& 623 629 630 672 681 688 725

Chemical Fragment Codes (M3):

01 F012 F014 F016 F580 H1 H100 H101 H102 H103 H123 H4 H402 H403 H404 H405 H482 H483 H484 H8 L9 L910 L999 M280 M311 M322 M323 M342 M383 M392 M393 M413 M510 M521 M530 M540 M782 M903 M904 Q020 Q130 R038 8741-D1401-M 00212

02 G012 G100 H4 H402 H442 H8 M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M782 M903 M904 M910 Q020 Q130 R038 R00851-M 00212

Ring Index Numbers: 00212

Derwent Registry Numbers: 0851-U; 0982-U; 1520-U; 1725-U; 5085-U; 5097-U

Specific Compound Numbers: R00851-M

Generic Compound Numbers: 8741-D1401-M

⑲ 日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭62-201949

@Int_Cl_4

識別記号

庁内整理番号

43公開 昭和62年(1987)9月5日

C 08 L 21/00 61/28 LBN

6561 - 4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

国発明の名称 ゴム組成物

②特 願 昭61-44986

洋

20出 願 昭61(1986)2月28日

 大阪市淀川区宮原5-8-7-503

奈良県北葛城郡香芝町畑7-5-17

砂発明者 松本

茨木市下中条町12-30-402

⑦発 明 者 末 吉 一 彦

西宮市天道町3-9

⑦発 明 者 真 山 良 樹 ①出 願 人 東洋ゴム工業株式会社

大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

②代理人 弁理士田村 厳

明 和 野

- 1. 発明の名称 ゴム組成物
- 2. 特許請求の範囲
- (1) 天然ゴムもしくは合成ゴムに、レゾルシンも しくはレゾルシン誘導体、ならびにノラミン 1 分 子当たり、結合ホルマリン数およびノトキシ誘数

4 ≤ (結合ホルマリン数)≤ 6、

2≤(ノトキシ基数)く6の範囲で、かつ一量 体含量が60~90%のノラミン誘導体を配合するこ とを特徴とする動的特性の改容されたゴム組成物。

- (2) ゴム中にシリカを含まない特許請求の範囲第 1 項記載のゴム組成物。
- (3) ゴム中にシリカを含み、かつノラミン誘導体がメラミン1分子当たりノトキシ悲数が、

4 ≤ (ノトキシ拡数) < 6 の範囲である特許額 次の範囲第 1 項記載のゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はタイヤやコンベアベルト等の機械的被 労や熱劣化が加わるゴム製品を得るのに好過なゴ ム組成物に関する。

(従来の技術)

世来よりゴム組成物にノラミン系化合物を配合する技術は公知であり、例えば特公昭40-16421,同45-27463。同46-10295。同47-7640等に開示されている。しかし、これらはゴムと級維又は金属との間の接着性の向上を目的とするものであり、これより得られるゴム製品の耐被労性や耐熱劣化性について注目したものではなかつた。

一般に、機械的繰り返し変形が加わる条件で使用される自動車タイヤ等は動的特性、特に耐殺労性やゴムの自己発熱による耐熱劣化性が強く要求

特に繊維や金属のような関性の大きく異なる材料とゴムとの複合体の形で使用される自動ルタイ

ヤのベルト部やプライ部等は機能や金属とゴム間の接着劣化と共に大きな關性差のために界面ゴム部で生じる大変形のために局部的に顕著に疲労が進行する。

特に最近の自動車用タイヤなどは製品の高品質化や道路状況の好転による良力命化かつ第1沿命終了後にトレッドのみを更新して使用する再使用化という市場環境になっており、然を伴った疲労性にすぐれたゴム組成物の開発が製品の分命を向上をせるために是非必要である。

ゴム製品の機械的繰り返しによるゴム物性の劣化は変形の大きさと発熱・耐熱性に支配される。 すなわち動的な変形の大きさと相関ある動的弾性 平下、と動的自己発熱性と相関あるロスタンジェントtunsという動的特性に支配される。

一般にゴム配合剤としてポリマー、カーボンブラック、白色充填剤、軟化剤、樹脂、加硫助剤、加硫化造剤、加硫剤等がある。そこで、これら配

(発明が解決しようとする問題点)

本苑明の目的は動的特性に優れたゴム製品を得るのに好過なゴム組成物を提供することにある。

また本発明の目的はゴムと繊維又は金属との接着性や他の加強ゴム特性、加工特性に於ても優れたゴム製品を得るのに好選なゴム組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は天然ゴムもしくは合成ゴムに、レゾルシンもしくはレゾルシン誘導体、ならびにノラミン1分子当たり、結合ホルマリン数およびノトキシ基数が、

4 ≦(結合ホルマリン放)≦ 6、

2 ≤ (ノトキシ族数) < 6 の範囲で、かつ一型 体含量が60~90%のノラミン誘導体を配合することを特徴とする動的特性の改容されたゴム組成物 に係る。

一般に自動車タイヤのベルト部やプライ部等の

合剤の種類、量を変えてゴム組成物の耐殺労性と耐熱劣化性の改略、すなわち動的特性として動的
弾性事に、が高くてロスタンジェントtanをの低くなる要因を規意検討したが、一般的には背反する
この2つの特性をどちらも顕著に改善する配合剤
要因は少なく、また加硫促進剤の増量のように比
較的この目的に合致する要因も繊維や金組との接

才性が悪くなり、最終的な目的を果さないことが
料明した。

そこでゴム製品の動的特性を改善すべく規意検討した結果、レゾルシンもしくはレゾルシン誘導体ならびにメラミン1分子当たりある特定の範囲の結合ホルマリン量、メトキシ悲数を有し、かつある特定の一量体含量を有するメラミン誘導体を、 天然ゴムもしくは合成ゴムに配合する事により、 補強材との接着性や未加砒ゴム配合物の加工性を 扱なうことなく、加砒ゴムの動的特性が大申に改 養されることを見出し本発明を完成するに至った。

配合系には、シリカを含む系と含まない系の2種類あるが、シリカを含む系においてはゴムと金属や繊維などの補強材との接着性は有利であるが、未加硫ゴム配合物の加工性はむしろ不利となる傾向がある。

本意明は、かかるシリカを含む系と含まない系のいずれの場合であつても適用可能であるが、シリカを含む系については前記したことからメラミン1分子当たり、結合ホルマリン数およびメトキシ法数が、

4 ≤ (約合ホルマリン数)≤ 6、

4 ≤(ノトキシ盐数) < 6 であることが特に好ましい。

本発明のノラミン誘導体において、一量体合量 は多いほど加減ゴムは優れた動的特性を示し、な おかつ未加減ゴム配合物は高いスコーチ変定性を 示す。即ち一量体合量が60%未満では、たとえノ ラミン1分子当たりの結合ホルマリン数及びノト キシ基数が、本発明の範囲にあったとしても、優れた動的特性、更には高いスコーチ安定性は得られない。一量体含量が90%を越えると、通常の製造方法では得られず、特別の精製工程を必要とするため、製造コストが大中に増加し、工業的価値が低下するため、実用上一量体含量は60~90%の範囲が選択される。

またノラミン1分子当たりの結合ホルマリン数 は多い程、加磁ゴムの動的特性が優れる傾向にあ り、結合ホルマリン数が4未満では充分な効果が なられない。

またノラミン誘導体中のノトキシ基とフリーの ノチロール語の比率も、加磁ゴムの動的特性ならびに未加磁ゴムの加工性に大中に影響を与える。 即ち、ノラミン誘導体の一層体含量ならびにノラミン「分子当たりの結合ホルマリン数が一定としても、ノトキシ語が少ない程、フリーのノチロール基数が多い事を意味し、加磁ゴムの動的特性は

ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂とアルキルフエノール・ホルムアルデヒド樹脂との洛酸混合物などが挙げられる。

またノラミン誘導体は、ゴム100部に対し、通常0.5~7部、好ましくは1~5部配合される。

本発明においてゴム成分としては天然ゴム
(NR)及び合成ゴムの1種又は2種以上が用いられる。合成ゴムとしては例えばポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、イソプレン・イソブチレンゴム(IIR)、エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)、これらの変性物、これらのブレンド物等がいずれも使用できる。

本発明のゴム組成物は上記成分を通常の加工装置、例えばロール、バンバリーミキサー、ニーデーなどにより混雑することにより得られる。また上記成分の他に公知の加磁剤、加磁促進剤、加磁促進助、有限過酸化物、補強剤、

若平向上する傾向にあるものの、米加麻ゴムの加工性は大中に低下する点が存在し、その傾向はシリカを含有する品で顕著である。

そのためシリカを含有しない系ではノトキシ基 数が2以上、ならびにシリカを含有する系ではノ トキシ装数が4以上であることが突用上好ましい。

以上述べたように本発明においては、天然ゴムもしくは合成ゴムにレゾルシンもしくはレゾルシンもしくはレゾルシン 講導体、ならびにノラミン 1 分子当たりの結合ホルマリン数、ノトキシ 移散がある 特定の範囲で、かつ一量体含量が特定の範囲の場合のみ、目的とする加破ゴムの動的特性が優れ、なおかつ機 棍や金属との検剤性や未加破ゴムのスコーチ 安定性を損なうことが無いことから、前述の社会的状況のなかで、その実用的価値は極めて高い。

本売明においてレゾルシンもしくはレゾルシン 誘導体は、ゴム100部(低量部、以下同様)に対し、 通常0.1~7部、好ましくは0.3~5部配合される。 ここでレゾルシン誘導体としては、レゾルシン・

充填剤、老化防止剤、粘着付与剤、着色剤等を添加できることは勿論である。

(実 施 例)

以下に参考例、更施例及び比較例を挙げて説明 する。尚、単に%又は部とあるは重量%又は重量 部を示す。

参考例1 (ノラミン誘導体の合成)

機件器、温度計及び還流器つきの1ℓのガラス製の3ツロフラスコに、ホルマリン(37%)を、259.6g(3,20モル)化込み、少量の可性ソーダでpH 9.0~9.5に調整後、ノラミン50.5g(0.40モル)を仕込み、オイルバスにて内容級を還流状態まで外温(約80℃)し保温した。還流を開始してから60分経過後、オイルバスを取りはずし室温まで冷却し、ノタノール202.6g(6.33モル)を仕込んだ。さらに硫酸によりpHを2~3まで低下せしめ、約30℃で120分削ノトキシ化反応を行つた。合成した反応液は減圧蒸留により、水及びノタノールを知去

せしめ、加温状態で取出しを行つた。

このノラミン語導体の一鼠体含量は81%で、結合ホルマリン数はノラミン1分子当たり5.7、メトキシ茲数は4.2であつた。

ホルマリンもしくはノタノールのモル比ならび に反応温度等を変更せしめ、同様の方法で各種の ノラミン誘導体を製造した。

なお、ノラミン誘導体の一量体含量、結合ホルマリン数ならびにノトキシ基数は次の方法により 測定した。

(超定法)

・一衆体合意: GPC(アル・パーミエーション・クロマトグラフィー)による面積百分率。

・結合ホルマリン量: リン酸添加後、蒸留によりホルマリンを追い出し、得られたホルマリン量をヨウ素ーチオ硫酸ソーダ滴定により算出した。
・ノトキシ塩数: ノラミン誘導体のフエノール、プロピオン酸溶液にヨウ化水素酸を加えた後、ヨ

た。Indexが高いほどスコーチタイムが及く加工 工程が安定である。

スチールコードとの接着性;

7×4×0.007の質鋼ノッキされたスチールコードを用い日テスト法にて測定した引抜力を指数化し表示した。耐熱接着力は120℃×48時間熱老化後の引抜力、湿熱接着力は75℃×80RⅡ%×48時間湿熱老化後の引抜力にて評価した。数値の高いほど良好である。

尚、Hsは硬さ、Miooは100%引張応力、Teは 引張強さ、Eeは仲ぴを示す。

夹脑例 1

ウ化カリウムーチオ硫酸ソーダ滴定により作出した。

(実施例においては、ノラミン誘導体の構造をより明確にするため参考までにフリーのノナロール基数を示したが、フリーのノチロール基数も、他と同様にヨウ素ーチオ硫酸ソーダ法により滴定し禁出した。)

また実施例において得られた加碗ゴムの特性は 以下の方法により測定した。

動的粘弹特性;

当本製作所製精弾性スペクトロノータを使用し 初期面15%、最中1%、周波数50H2、室温30℃ にて測定した。動的弾性率E'及びロスタンジェ ントtanをの値を指数化し表示した。E'の Index は高いほど、tanをの Indexは低いほど良好である。

ムーニースコーチ性;

125℃でのスコーチタイムを指数化して表示し

バリーミキサーにより 4 分間充分に混雑しゴム組成物を得た。尚、 No.10はレゾルシンを配合しなかつた。

得られたゴム組成物を150℃で30分間、モール ド加硫し、その特性を測定した。精果を第1次に 示す。

特開昭62-201949 (5)

ſ	\neg	\overline{a}	_	_	_	-1		_	_1	7	ত্রা	8	8	_	9	П	8	8	8	_		256	င္က	
		ا_	Ì	l	.	ı	J	- 1		ļ	ဒ္ဓ	의	_;		۲	ŀ	۲Į	퓌	=	83	20			
		6	┪			-1				Ì	124	96	ន		93	Ì	2	=	110	87	80	246	35	
	\$	ω	٦						٦	Ì	134	68	ડ		25		123	125	62	22	06	244	8	
	跃	2	1	30	5.3	3.7	0.3		\exists		ᇒ	96	<u>8</u>		93		133	126	121	87	80	250	330	
	퐈	9	-	37	5.5	3.7	0.2		٦		125	97	중.		93		122	123	132	87	82	252	310	
		5	_	45	4.4	1.0	2.4	Н	-		115	95	.210		78		120	123	124	98	32	230	8 2	
表		4	_	88	5,9	5.8	0, 1		П		141	93	,52		9		123	130	125	87	08	=	900	
	E	3	-	31	5.7	4.2	0.9				150	91	.651		90 100		126	126	128	Se Se	SS	250	310	
	医	2		29	5.4	2.3	2.0				156	83	, 751		81		126	128	125	98	23	241	230	
1		1	1	8/	4.9	3.1		-	Н		152	92	.651		90		128	125	126	98	28	245	30	
統			(phr)		7.22		ロール総数)	テトラミン(phr)	(phr)					4 tt	A (Index)	との接着性	着力	(*)	(")		(kg/cm²)	1 4	(%)	
	No.		ノラミン誘導体	一量体含量(%)	ホルマリ	4	410-11)	イヤナイナン	オキャンリンン	型的粘液特性	E' (Index)	9 4	E'/tan &	イーニーグコー	23-491	スチールコード	オリンナル協	时外格然力	海外体数力	Hs	Miss	Ŀ	Ee	

第1表よりNo.1~4のゴム組成物は高E'で低tanが性を示す指標であるE'/tanが値が約1.5~1.8とNo.5~7のゴム組成物の約1.2~1.3に比べて高く、すぐれた共通の効果を示す。また、スチールコードとの接着性は両グループ間で有意差がない。No.8のヘキサノチレンテトラミンもE'/tanが値が1.5とすぐれた特性を示すが湿然接着性がノラミン系のゴム組成物に比べて約半分と大きく劣る。尚、表において結合ホルマリン数、ノトキシ基数、フリーのノチロール基数はそれぞれメラミン1分子当りの数値であり、以下の表においても同様である。

灾施例 2

実施例3

第2表に記載のノラミン誘導体を用いた以外は 変施例1と同様にしてゴム組成物を得た。得られ たゴム組成物の加破特性を同様第2表に示す。

第 2 夜

No.	比使例	実 施 例						
	1	2	3	4	5			
ノラミン誘導体 (phr)	1	1	1	1	1			
一量体含量 (%)	78	77	8 3	8 1	3 0			
結合ホルマリン数	5.8	5.6	5.9	5.7	5.9			
ノトキシ茲数	0.7	2.2	2.9	4.2	5.4			
(フリーのノチロール基数)	4.5	2.6	2.3	0.9	0.2			
奶的粘弹特性								
E' (Index)	1 0 3	1 0 2	1 0 1	101	100			
tan 8 (")	9 5	9 5	97	98	100			
ムーニースコーチ性								
スコーチタイム (Index)	3 5	7 6	8 4	90	100			

天然ゴム(RSS#1)80部、イソプレンゴム(IR2200)20部、LS-HAFカーボン52部、シリカ10部、亜鉛率7部、ナフテン酸コバルト(Co分10%)2部、老化防止剤(GC)1部、レゾルシン1部、硫黄4.2部、加硫促進剤(DZ)0.7部に、第3表配較のノラミン誘導体又は他の添加剤を配合して、バンバリーミキサーにより4分間充分に混雑しゴム組成物を得た。尚、No.6はレゾルシンの代りにレゾルシン・ホルマリン縮合物を1部配合し、No.12にはレゾルシンを配合しなかった。

得られたゴム組成物の加弧特性を同様第3 長に示す。

特開昭62-201949 (6)

第3表よりNo.1~6のゴム組成物はE・/tan 8値が約1.6~1.8とNo.7~No.9のゴム組成物の1.3台に比べて高く、すぐれた非通の効果を示す。また、スチールコードとの接着性は両グループ間で有産差がない。No.10のゴム組成物はE・/tan 8値が1.81と高くすぐれているが、スコーチタイムIndexが60と極めて悪い。No.11のゴム組成物もE・/tan 8値が1.62と高く優れているが湿熱接着力Indexが58と極めて悪い。

実施例4 (タイヤのドラムテスト)

スチールベルトトツピングゴム。 スチールベルトエツジ アイン スチールベルトエツジ 関邦入ゴムとして、各種ノラミン誘導係又はへキサノチレンテトラミンを配合した実施例1と全く 阿様の配合のゴム組成物を使用して、1000 R 20 14 P のタイヤを作製し、米国 Tire and Rim Association規準に基づき Tread leaving carcass(T L C)条件にて一定時間走行後タイヤ

30 146 341.331.811.621. 246 28 28 8 85 - 159 Æ 115 5.9 82 90 1.1 0.2 380 5.5 158 157 154 150 151 134 137 135 88 90 91 93 92 99 102 102 33 30 6 121 2 80 8 45 351. 124 021 23 73 S4 69 ö 5.8 5.5 3 0.2 0.9 641 126 242 91 18 27 75 ပ 611 81 132 65 95 'n 室 68j. 78j. 74j. 69j 120 5.9 5.7 4.4 123 4 79 55 S6 123 125 122 1 130 126 125 1 128 121 120 1 枫 4.2 390 88 8 2 92 ж 244 380 0.7 32 SS 91 8 8.8 155 200 <u>.</u> SS 35 97 28 " > (phr. オリジナル接着力 (Index) (Index) (kg/cm3) 2 3 (*) スチールコードとの接着性 サルー 3 (%) چار م へキャノチレンテトラ ーチ性 젋 ۵ 粘合ホルマリン 一量体含量(%) (71)-014 E. (Index) ※ン認海体 メトキン番数 22-484 (an 8 (") 動的粘彈特性 E'/ten & ムーニースコ 耐热接着力 湿热接着力 N E <u>-</u>-ᆱ 4

m

袋

100

64

を解体し2番目と3番目のベルト端からのセパレーションの及さを周上20カ所測定し、その平均及さにてIndex表示した。Indexが小さいほど、セパレーションの及さは短く良好である。結果を第4~5表に示す。第4表はシリカを含まないベルト部ゴムを使用したタイヤのドラムテスト結果を示す。

新 4 表

No.	夹	1As	651)	比例	र छ।
	1	2	3	4	5
ベルト部ゴムのノラミン阻					
一是体含是 (%)	6.5	8 8	8 3	3 7	無
結合ホルマリン放	5.8	5.9	5.9	5.5	占
ノトキシ話数	4.6	5.6	2.9	3.7	IN.
(フリーのノチロール猛致)	0.2	0.1	2.3	0.2	
ベルト海セパレーション長 (Index)	6.8	6.6	6 1	8 6	100

飲 5 変

No.	夹加	50 1	比	(34)	
	1	2	3	4	5
ベルト部ゴムのノラミン種					
一员体含量 (%)	6 5	8 8	3 7	\+	無
結合ホルマリン数	5.8	5.9	5.5	キレラ	is
ノトキシ基数	4.6	5.6	4.0	サンミ	加
(フリーのノチロール拡放)	0.2	0.1	0.2	ノテン	
ベルト端セパレーション及 (Index)	7 0	6 8	90	7 2	100

第4表のNo.1~3及び第5表のNo.1~2の ゴム組成物を使つたタイヤはIndexが60~70と良 好である。しかしその他のタイヤはIndexが大き い。第5表のNo.4のヘキサノチレンテトラミン を使つたゴム組成物のタイヤはIndexが72と良好 であるが、タイヤサンブルの耐湿熱接着性が試験 窓の評価と間極悪かつた。

(以 上)

特許出顧人 東洋ゴム工業株式会社 代 理 人 弁理士 田 村 趾